POLYAMIDE RESIN COMPOSITION AND ITS MOLDED ARTICLE

Publication number: JP7258541

Publication date: 1995-10-09

Inventor: TAMURA TSUTOMU; KINOSHITA KOJI

Applicant: TOYO BOSEKI

Classification:

B60K15/03; C08L23/00; C08L51/06; C08L53/02; C08L77/00; F02M37/00; B60K15/03; C08L23/00;

C08L51/00; C08L53/00; C08L77/00; F02M37/00; (IPC1-7); C08L77/00; B60K15/03; C08L51/06; F02M37/00

- European:

Application number: JP19940052337 19940323

Priority number(s): JP19940052337 19940323

Report a data error here

Abstract of JP7258541

PURPOSE:To obtain a polyamide resin compsn. excellent in resistances to gasoline, oil, and water by compounding a polyamide resin with a specific polyolefin and/or a specific styrenic copolymer in such a manner as to satisfy a specific formula. CONSTITUTION:This polyamide resin compsn. is prepd. by compounding a polyamide resin with a polyolefin having units derived from an unsatd. dicarboxylic acid or its anhydride and/or a styrenic copolymer having units derived from an unsatd. dicarboxylic acid or its anhydride in such a manner as to satisfy the formula [wherein MFR(A) is the MFR of the polyolefin and/or the styrenic copolymer at its molding temp.; MFR(B) is the MFR of the polyolefin and/or the styrenic copolymer at its molding temp.; and phila. Is the vol. ratio (%) of the polyamide resin to the resulting compsn.]

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-258541

(43)公開日 平成7年(1995)10月9日

(51) Int.Cl. ⁰	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
COSL 77/00	LQS			
B60K 15/03				
C08L 51/06	LLE			
F02M 37/00	301 Z			
			B60K 15/02	A

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特順平6-52337	(71)出顧人	000003160			
			東洋紡績株式会社			
(22)出顧日	平成6年(1994)3月23日	大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番				
		(72)発明者	田村 勉			
			滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡			
			績株式会社総合研究所内			
		(72)発明者	木下 幸治			
			滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡			
			續株式会社総合研究所内			
		(74)代理人	弁理士 高島 一			
		1				

(54) 【発明の名称】 ポリアミド樹脂組成物およびその成形物

(57) 【要約】

【構成】 ポリアミド樹脂(A)、および不飽和ジカルボン酸またはその無水物を含むポリオレフィンおよび/*

*またはスチレン系共重合体 (B) を含有する組成物であって、下記式 (1):

【数1】

MFR (A) $1 \circ g \longrightarrow -0.081 \phi_A + 3.84 \qquad (1)$

MFR (B)

(式中、MFR (A) は、加工時における加工温度のポ リブミド樹脂 (A) のMFR 模を、MFR (B) は、加 工時における加工温度の不飽和ジカルボン機またはその 無水敷含含むポリオレフィンおよび/またはステレン系 共重合体 (B) のMFR 植を、の、は、ポリブミド樹脂 (A) および不飽和ジカルボン酸またはマの無水粉を含 むポリオレフィンおよび/すたはステレン系共業合体

(B) の合計に対するポリアミド樹脂 (A) の体積%を

示す〕を満足することを特徴とするポリアミド系樹脂組 成物

【効果】 本発明のポリアミド組成物は、優れた耐ガソ リン性および耐オイル性、低い吸水率、さらに素検性を 本社債者の成形を提供することができ、したがって、 耐ガソリン性、耐オイル性が要求されるタンク類、デュ 一ブ旗に参に好鑑に適用されるばかりでなく、吸水寸法 変化が開始報じる用途などにも気能に適用される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアミド被脂(A)、および不飽和ジ カルボン酸またはその無水物を含むボリオレフィンおよ*

(2)

「式中、MFR (A) は、加工時における加工温度のポ リアミド樹脂 (A) のMFR値を、MFR (B) は、加 工時における加工温度の不飽和ジカルポン酸またはその 10 無水物を含むポリオレフィンおよび/またはスチレン系 共順合体(B)のMFR値を、Φ。は、ポリアミド樹脂 (A) および不飽和ジカルボン酸またはその無水物を含

むポリオレフィンおよび/またはスチレン系共重合体 (B) の合計に対するポリアミド樹脂(A)の体積%を 示す〕を満足することを特徴とするポリアミド系樹脂組 成物。

【請求項2】 請求項1記載のポリアミド樹脂組成物か ら成形されるタンク類.

【請求項3】 請求項1記載のポリアミド樹脂組成物か 20 ら成形されるチューブ類。

【発明の詳細な説明】

[0 0 0 1]

[産業上の利用分野] 本発明は、ポリアミド樹脂組成物 およびこれから成形されるタンク類、チューブ類に関す る。さらに詳しくは、ポリアミド樹脂の特徴である耐力 リリン性、耐オイル性には優れ、かつポリアミド樹脂の 欠点である耐水性(吸水率が高い)が大幅に改良され、 任昭水性化されたボリアミド樹脂組成物、および該ボリ する。

[0002]

【従来の技術】近年、ポリマープレンドの研究が進歩 し、高衡撃性などを有する種々の多成分系樹脂組成物が 開発されている。一般にポリアミド樹脂にオレフィン系 ポリマー、スチレン系ポリマーを配合させたものは、高 衝撃ナイロンあるいは低吸水ナイロンとして知られ、た とえば、ナイロン/ポリプロピレン、ナイロン/AB ※ MFR (A)

*パ/またはスチレン系共重合体(B)を含有する組成物 であって、下記式 (1): 【数1】

(1)

※S、ナイロン/ポリオレフィン系ゴムなどがある。 [0.00.8]

【発明が解決しようとする課題】ところで、前記ポリア ミド樹脂組成物において、オレフィン系ポリマーやスチ レン系ポリマーを多量にポリアミド樹脂である連続相中 に分散させることができれば、低吸水性のポリアミド材 料が得られるようになると思われる。しかし実際は、多 量のオレフィン系ポリマーやスチレン系ポリマーを分散 相にした状態でポリアミドに配合することは困難であ り、オレフィン系ポリマーやスチレン系ポリマーが約5 ①重量%以上配合されていると、これらは分散相ではな く連続相になってしまう場合が多かった。このような組 成物は、ポリアミドのもつ良好な耐ガソリン性や耐オイ ル佐が維持できなくなったり、耐水性が改良されないな

どの結果となる。 【0004】本発明者らは前記課題を解決するため、つ まり多量のオレフィン系ポリマーやスチレン系ポリマー をポリアミド樹脂に配合しても、これらのポリマーが常 に分散相となるような組成物を得るために鋭意検討した

[0005]

結果、本発明を完成するに至った。

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、ポリ アミド組成物から成形されるタンク類、チューブ類に関 30 アミド樹脂(A)、および不飽和ジカルボン酸またはそ の無水物を含むポリオレフィンおよび/またはスチレン 系共重合体 (B) を含有する組成物であって、ポリアミ ド樹脂 (A) および不飽和ジカルボン酸またはその無水 物を含むボリオレフィンおよび/またはスチレン系共重 合体(B)が下記式(1): [0006]

【数2】

[0007] (式中、MFR (A) は、加工時における 加工温度のポリアミド樹脂 (A) のMFR値を、MFR (B) は、加工時における加工福度の不飽和ジカルボン 酸またはその無水物を含むポリオレフィンおよび/また はスチレン系共重合体(B)のMFR値を、Φxは、ボ リアミド樹脂 (A) および不飽和ジカルポン酸またはそ の無水物を含むポリオレフィンおよび/またはスチレン 系共重合体 (B) の合計に対するポリアミド樹脂 (A)

の体稿%を示す)を満足することを特徴とするポリアミ ド系樹脂組成物に関する。さらに本発明は、上配組成物 から成形されるタンク類およびチューブ類に関する。 【0008】本発明の組成物において用いられるポリア ミド樹脂 (A) [以下、「(A) 成分」ともいう] は、 主鎖に-CO-NH-結合を有する重合体であって、た とえば、4-ナイロン、4、6-ナイロン、6-ナイロ 50 ン、6、6 - ナイロン、12 - ナイロン、11 - ナイロ ン、6, 10-ナイロン、MXD-ナイロンなどが挙げ られる。

[0009]上記(A)成分は、平均分子量が2000 ~2000の比較的低分子量のものが好まして、平均 分子量が2000の比較的低分子量のものが好まして、平均 分子量が2000に対していませた。 したくくなり、目標とする良好な耐ガソリン性の維持と 耐水性の改良を削立さることが難しくなる。8000 ~1500の影響の平均分子量がさらに好ましい。

[0010] 本発明の組成物には、不飽和ジカルボン酸またはその無水物を含むボリオレフィンおよび/または 10 スチレン系共集合体 (B) (以下、「(B) 成分」ともいう。も含有される。

【0011】 ポリオレフィンとしては、種々のものが挙 げられるが、好ましくは低密度ポリエチレン、中密度ポ リエチレン、高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチ レン、ポリプロピレン、ポリプテン-1、ポリメチルベ ンテン-1などの炭素数2以上、好ましくは2~8のエ チレン系炭化水素の単独重合体、エチレンと炭素数3以 上、好ましくは3~6のα-オレフィンの共重合体(エ ジエン三元共重合体、エチレンープテン-1共重合体な ど)、エチレンとピニル化合物との共重合体(エチレン 一酢酸ビニル共重合体、エチレンーアクリル酸共重合 体、エチレン-アクリル砂エステル共重合体、エチレン メタクリル機共重合体、エチレンーメタクリル酸エス テル共重合体、エチレン- (メタ) アクリル酸 (エステ ル) - α、β不飽和カルポン酸 (誘導体) 三元共重合 体、エチレン-塩化ビニル共重合体など) などが挙げら れる。これらは単独、あるいは混合物として使用され

20 [0012] スチレン系共戦合体の例としては、公知の S (労権総長化本条系基合体) - B (共役ジエン系基合 が - S型の分様オフリック機構をした、いわめるスチ レンプロック共戦合体が挙げられる。SおよびBはそれ ぞれ塩合体プロックを示し、中心プロックBとして、ポ リブタジエン、ポリインフレンなどが挙げられ、プタジ* [0013] また、芳香族談化水素系重合体と共役ジエン系重合体の重量比は、10/90~90/10の範囲が好ましく、さらに柔軟性と加工性の両立の点から、15/85~85~85/15の範囲がさらに好ましい。

0 [0014] 本発明で使用されるボリオレフィンおよび /またはスチレン系大路合体は、不動和ジカルボン機会 たはその無水物を含かでかる。これらの具体例として は、マレイン酸、イタコン酸、クロロマレイン酸、シト ラコン酸、プテニルコハク酸、チトラドドロフタル酸な と、およびこれらの酸素木のが挙げられる。なかでも好 ましいものとして、無水マレイン酸が挙げられる。

[0015] 上記不飽和ジカルボン酸またはその酸無水 物の1種または2種以上をボリオレフィンおよび/また はスチレン系共進合体に、過敏化物の存在下で混合し

チレンープロピレン共東合体、エチレンープロピレン- 20 たとえば、押出し機、ミキサーなどで100~250 ジエン三元共重合体、エチレンープテンー1共重合体な で、1~10分配練し、反応させる。

【0016】不飽和ジカルボン酸またはその無水物の量は、ポリオレフィンおよび/またはステレン系共直合体に対し、0.1~5重量%が好ましい。また、過酸化物の重は、ポリオレフィンおよび/またはステレン系共重合体に対し0.05~1重量%が好ましい。

[0017] (B) 成分としては、不飽和ジカルポン酸 またはその酸無水物で変性されたボリオレフィンおよび /*またはステレン系共重合体に振らず、不飽和ジカルポ ン酸またはその酸無水物とポリオレフィンおよび/また はスチレン系共重合体の耐合物でもよい。

[0018] 本発明では、(A) 成分および(B) 成分が下記式(1):

[0019] [数3]

プレンなどが挙げられ、フタジ* MFR(A)

 $1 \circ g \longrightarrow > -0.081 \phi_{A} + 3.84$ (1)

[0020] (宋中、MFR(A) は、加工時における 加工協康の(A)成分のMFR植を、MFR(B)、 加工時における加工協康の(B)成分のMFR植を、Φ 。は、(A)成分および(B)成分のMFR植を、Φ (A)成分の作機をを示す。を関ビすることが必要であ る。ここでMF保税を示す。を関ビすることが必要であ を加工に、「一般である。 のでは、「一般である。

測定温度:樹脂組成物の加工温度、すなわち (A) 成分の確点より10~15℃高い温度

(A) 成分と (B) 成分の体積比およびMFR値(溶験 粘度)を、式 (1)を満足するように調整すれば、優れ た耐ガソリン性、耐オイル性をもちつつ低吸水率で耐衡 無性に優れた柔軟な成形物を提供しうる。また、たとえ

(B) 成分の組成物中に占める体積比が大きくなって も、上記MFR値を式(1)を満足するように調整しさ 入すれば、得られる成形物は、優れた耐ガソリン性、耐 オイル性、低級水率かつ柔軟性を有する。

[0021] 本発明のポリアミド樹脂組成物には、各種 50 用途、目的に応じて強化剤、結晶核剤、離型剤、難燃

5 剤、光または熱安定剤、可塑剤、静電防止剤、着色剤な どを添加することができる。強化剤としては、繊維状強 化初、フィラー状強化剤などがあり、繊維状強化剤とし ては炭素繊維、ガラス繊維など、フィラー状強化剤とし てはタルク、マイカ、ワラストナイト、炭酸カルシウ ム、各種ウィスカー、シリカ、カオリン、モンモリロナ イト、クレーなどが挙げられるが、これらに限定されな い。強化剤の添加量は、ポリアミド樹脂組成物に対し、 50重量%まで添加することができる。

[0022] 結晶核剤としては、タルク、クレー、非化 10 カルシウム、フェニルホスフィン酸ナトリウム、アルミ ナ、微粉砕ポリテトラフルオロエチレンなどが挙げられ るが、これらに限定されるものではない。結晶核剤の添 加量は、ポリアミド樹脂組成物に対して3重量%まで添 加することができる。

【0023】離型剤としては、ステアリン酸の金属塩、 モンタン酸ワックスの金属塩、ステアリルアルコール、 シリコンオイルなどが挙げられるが、これらに限定され るものではない。離型剤の添加量は、ポリアミド樹脂組 成物に対し2重量%まで添加できる。

【0024】 難燃剤としては、ハロゲン系難燃剤、非ハ ロゲン系難燃剤など、特に制限なく使用できる。なかで もハロゲン系難燃剤と三酸化アンチモンの混合物が良 い、ハロゲン系離燃剤として、プロム化ポリスチレン、 ポリプロモジフェニールエーテル、高分子臭素化エポキ シ樹脂などが挙げられ、非ハロゲン系難燃剤としてはメ ラミンシアヌレート、赤リンなどが挙げられる。難燃剤 の添加量は、ポリアミド樹脂組成物に対し、35重量% まで添加することができる。

【0025】光あるいは熱安定剤としては、カーボンプ 30 ラック、ハロゲン化銅とハロゲン化カリウムの混合物、 ヒンダードフェノール系安定剤、リン系安定剤、ベンゾ トリアゾール系安定剤、ペンゾフェノン系安定剤、これ らの混合物などが挙げられるが、こられに限定されるも のではない。光あるいは熱安定剤の添加量は、ポリアミ ド樹脂組成物に対し4重量%まで添加することができ

【0026】可塑剤としては、フタル酸ジオクチル、フ タル酸ジベンジル、フタル酸プチルベンジル、炭化水素 油、N-n-プチルペンゼンスルホン酸アミド、o-ト 40 ルエンエチルスルホンアミド、p-トルエンエチルスル ホンアミドなどが挙げられるが、これらに限定されるも のではない。可塑剤の添加量は、ポリアミド樹脂組成物 に対し40重量%まで添加することができる。

【0027】 本発明のポリアミド組成物を得るために使 用する混合装置に、特定の制限はない。すなわち常用の 混合装置、たとえばローラニーダー、パンパリーミキサ 一、単軸あるいは多軸スクリュー押出機などを用いるこ とができる。これらの混合装置を用いて、ポリアミド樹 脂(A)の融点より5℃以上高い温度で混練り、加工す 50 【0033】

ればよい。

【0028】本発明のポリアミド樹脂組成物は、ポリア ミド樹脂 (A) の特性である優れた耐ガソリン性、耐オ イル性を維持しているばかりでなく、ポリアミド樹脂の 欠点である低い耐水性が、不飽和ジカルボン酸またはそ の無水物を含むポリオレフィンおよび/またはスチレン 系共重合体 (B) を加えることによって大幅に改良さ れ、さらに耐衝撃性に優れた柔軟な成形物を提供するこ とができる。

【0029】このような特性を有する本発明の組成物 は、特に耐ガソリン性、耐オイル性が要求されるガソリ ンタンク、オイルタンクなどのタンク類、ガソリンチュ ープなどのチューブ類として好適に利用される。また、 家電、雑貨、自動車などに使用される部品のなかで吸水 **寸法変化が問題視される用途にも好適に利用される。さ** らに、塗装など良好な装飾性が求められるスキープー ツ、ホイールキャップ、パンパー、エンプレムなどにも 好演に利用される。これらの成形品の製造方法に特別の 制限はなく、自体既知の方法によって成形される。 [0030]

【実施例】以下、実施例に基づき本発明を詳細に説明す るが、本発明はこれら実施例に限定されるものではな

【0031】実施例に挙げられた各種の物理特性および 試験結果は、以下のようにして測定した。

MFR値 (g/10分):JIS K 7210に準じ る。 (測定条件:荷重2160g)

引張り張性率 (Kg/cm²):ASTM D-638 に進じる.

吸水率 (重量%) :23℃水中飽和吸水率

[0032] 耐ガソリン蒸気汚渦性:

(A) 試験片 (薄膜) の作成方法

- 1. シンドー式SF型油圧プレス(神藤金属工業所製) を、試験すべき組成物を構成するポリアミド樹脂の融点 より15℃高い温度に設定する。
- 2. 試験すべき組成物のペレットまたは成形品を厚さ 0. 2mmの型枠に入れ、テフロンシートではさみ、こ れを鉄板ではさむ。
- 3. これを L記プレス機に入れ (圧力はかけない) 1分 間保持し、エア抜きをしながら徐々に圧力をかけ、10 OKg/cm² にする。
 - 4 加圧状態を10种程度保持した後、圧力を取り除 き、厚さ0.2mmの薄膜(試験片)を得る。
 - (B) 耐ガソリン蒸気透過性 (g・mm/m²・日・a t m)

車倫製容器にガリリンを内容積の約2/3入れ、試験片 で密閉し、ネジで固定する。これを40±1℃にコント ロールされたオープン中で、4日間放置する。減少した ガソリン重量を測定し、ガソリン蒸気透過性を式、

[数4]

$$D = \frac{Q \times \frac{1}{S}}{\frac{1}{S}} = \frac{Qt}{S}$$

【0034】 (式中、Dは耐ガソリン蒸気透過性 (透過 係数) を、tは試験片のフィルム厚 (mm) を、Qはガ ソリン重量の減少量 (g/日) を、Sはガソリン蒸気に 接している試験片の面積(m^2)を示す)上記式中、t 10 から引張り弊性率、吸水率、耐ガソリン透過性を測定し はノギスを使用して小数点以下2桁まで測定する。Qは 小数点以下3桁まで測定する。

【0035】実施例1~4、比較例1~4

*表1に示すポリアミド樹脂 [(A)成分)]と、不飽和 ジカルボン酸またはその無水物を含むポリオレフィンお よび/またはスチレン系共重合体 [(B)成分)]を、 表1に示す重量比で配合し、30mm2軸押出し機(池 貝) で、(A) 成分の融点(190℃)より10℃高い 温度 (205℃) で混練・加工した。スクリュー回転数 は、80 r pmで実施した。押出し機より吐出された組 成物を、水槽で冷却し、カッターで切断し、80℃×1 6 HR真空乾燥し、ペレットを得た。得られたペレット た。結果を表1に示す。

[0036]

【麦1】

		実施例 1	突施例	実施例 3	実施例	比較例 1	比較例 2	比較例 8	比較例 4
(A) <u>成分</u> NY6/66共重合	MFR(g/10 分) 0.5 2.0 6.5	55			55	55	55	55	55
	15		55	55					
(B) 成分 M-EPR M-PE M-SEBS	3.5 10.8 3.0	45	45	45	45	45	45	45	45
式 (2) の値 式 (3) の値		0. 27 -0. 129	0.83 -0.129	0. 163 -0. 129	0. 336 -0. 129	-0. 845 -0. 129	-0. 24 -0. 129	-0.712 -0.129	-0.77 -0.12
引張り弾性率 (Kg/cm²) 吸水率 (重量%) 耐ガフリン遊過性(g・mm/m²・日・atm)		7300 5. 6 1. 2	7800 5. 6 0. 7	22000 5, 6 2, 1	6600 5. 6 3. 1	510 5. 8 320	7100 5.6 14.2	14000 5. 6 210	450 5. 8

【0037】表1より明らかなように、(A)成分と (B) 成分の配合比および加工程度におけるMFR値が 式1を満足すれば、低弾性率かつ優れた耐ガソリン透過 性で吸水率も低かった。

【0038】実施例2

表2に示す(A)成分と(B)成分を表2に示す体積比

で配合して実施例1と同様にしてペレットを作成し、実 施例1と同様にして各物理特性を測定した。結果を表2 に示す。

[0039]

【表 2 】

	9			10								
		実施例	実施例 6	実施例 7	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 8	比較例 10	比較例 11	
(A) <u>成分</u> NY6/88共業合	MFR(x/10 分) 0.5 2.0 5.5 15 25 120	50	45	40	50	45	40	100				
(B) 成分 M-EPR M-PE M-SEBS	3, 5 0, 3 8, 0	50	55	60	50	55	80		100	100	100	
	(2)の彼 (3)の彼	0. 632 0. 276	0.858 0.670	1.535 1.005	-0.243 0.278	0. 269 0. 670	0. 269 1. 005	-	Ξ	=	=	
引張り弾性率 吸水率(重量 耐ガソリン選:	(Kg/cm²) %) 過性(g・mm/m²・H・atn)	5200 5.0 4.5	4100 4, 5 6, 8	2200 4.0 11.2	480 5. 0 840	860 4.6 440	240 4.1 550	28000 10. 1 0. 4	80 0.1 662	12000 0.1 480	70 0.1 >1000	

MERの測定温度:205℃ MFR (A)

- , st (3) : -0.081 ø , +2.64 MFR (B)

【0040】表2から明らかなように、(B) 成分の配 合比が大きくなっても、(A)成分と(B)成分の上記 20 して使用した原料の物性値である。 MFR値を、式(1)を満足するように調整すれば、低 吸水率、低弾性率かつ優れたガソリン透過性が得られて いることがわかる。

【0041】なお表1および2中の(A)成分、(B) 成分の略記号は、以下のとおりである。

PA:融点190℃のNY6/66共重合体、205℃ のMFR値は様々に変更

M-EPR:タフマーMA-8510、三井石油化学工 業株式会社製

株式会社製

M-PE:三井石油化学工業株式会社製ハイゼックス1 3001、100重量部に対し無水マレイン酸0,3重 量部、ジクミルバーオキサイド 0.15重量部を押出し 機にて混練りし、ペレット化したもの

表2中の比較例8~11は、(A)成分、(B)成分と

実施例1で得られた組成物を成形して、フューエルチュ ープ (内径8mmφ、外径10mmφ) を製造した。得 られたチューブは市販の従来品(例えばクロロスルホン 化ポリエチレンとNBRの2層成形物) と同等の優れた 柔軟性を示し、さらに上配従来品に比べて比べて100 0倍以上の優れた耐ガソリン性を示した。

[0043]

[0042] 実施例8

【本発明の効果】本発明のポリアミド組成物は、優れた M-SEBS:タッフテックM-1943、旭化成工業 30 耐ガソリン性および耐オイル性、低い吸水率、さらに柔 軟性を兼ね備える成形物を提供することができ、したが って、耐ガソリン性、耐オイル性が要求されるタンク 額、チューブ類に特に好適に適用されるばかりでなく、 吸水寸法変化が問題視される用途などにも広範に適用さ れる。

フロントページの続き F 0 2 M 37/00

(51) Int. C1. 6 識別記号 庁内整理番号 321 Z

FΙ

技術表示箇所